

⑫ 公開特許公報(A) 平2-1307

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日

B 32 B 9/00
B 01 J 13/02

A 7310-4F

8317-4G B 01 J 13/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 有機無機複合体および無機質中空体の製造方法

⑯ 特 願 昭63-296171

⑰ 出 願 昭63(1988)11月25日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)3月22日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-67746

㉑ 発 明 者 周 徳 元 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内㉒ 発 明 者 松 村 喜 雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内㉓ 発 明 者 永 田 正 樹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

㉔ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉕ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

有機無機複合体および無機質中空体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (a)親水性有機高分子を含有する有機化合物からなり、水を保持する有形物と、(b)加水分解性基を有する有機金属化合物とを反応させることを特徴とする、該有形物の表面に無機質化合物が存在する有機無機複合体の製造方法。

(2) 請求項1記載の製造方法により有機無機複合体を製造し、この有機無機複合体から、前記有形物を除去することを特徴とする無機質中空体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、有機無機複合体および無機質中空体の製造方法に関し、さらに詳細には有機化合物からなる有形物の表面に無機質化合物が密着して存在する有機無機複合体の製造方法、およびこの有機無機複合体より有機化合物からなる有形物を除

去してなる無機質中空体の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、新しい機能発現の見地から有機高分子材料の表面に膜厚が制御され、均一な無機質化合物が存在するような複合体が求められている。

このような要求の一部を満たす複合体を機械的剥離を用いて製造する方法が、例えば化学技術誌MOL、昭和62年8月号に掲載されている。

しかしながら、前記方法において生成する複合体は、表面に形成された無機質化合物の膜厚が不均一であるという問題点がある。

また、近年、防錆外観、防水、防バクテリア、耐熱、耐水、耐酸、耐アルカリ、耐有機溶剤などの性質が要求される無機質中空体が求められている。このような要求の一部を満たす中空体を、無機質化合物の溶解物から製造する方法が、例えば学会誌セラミックス、5、993(1971)に掲載されている。しかしながら、この方法の工程では、2、200度という高温を使用するうえ、無機質化合物の種類が限定されるという問題点が

ある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、有機化合物からなる有形物の表面に膜厚が均一な無機質化合物を有する有機無機複合体の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、化学的に均質でかつ材質が自由に選定できる無機質中空体の製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、(a)親水性有機高分子を含有する有機化合物からなり、水を保持する有形物（以下、単に「(a)有形物」という）と、(b)加水分解性基を有する有機金属化合物（以下、単に「(b)有機金属化合物」という）とを反応させることを特徴とする、該有形物の表面に無機質化合物が存在する有機無機複合体の製造方法（以下「(1)工程」という）を提供するものである。

また、本発明は、前記(1)工程により有機無機複合体を製造し、この有機無機複合体から、前

記有形物を除去することを特徴とする無機質中空体の製造方法（以下「(2)工程」という）を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

(1)工程

本発明の(1)工程で用いる(a)有形物の形状は、特に限定する必要はないが、例えばその平均長径は、0.05～500 μ m、平均短径は0.01～400 μ m程度、好ましくは平均粒径0.05～500 μ m程度の球形である。

また、この(a)有形物の大きさを定めることにより、後記(2)工程において無機質中空体の空孔の大きさを定めることができる。

本発明に用いられる親水性有機高分子を含有する有機化合物（以下、単に「有機化合物」という）は、該有機化合物が水を吸収すること、または水を該有機化合物の表面に維持することが可能であればよい。

なお、水の吸収量または維持量は、例えば該有機化合物の0.01～10重量倍程度である。

この有機化合物中に含まれる親水性有機高分子の具体例としては、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリN-ビニルホルムアミド、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリN-ビニルピロリドン、ポリN-ビニルサクシンイミド、ポリオキサゾリン、ポリビニルオキサゾリドンなどのノニオン系高分子；ポリジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ポリ3-アクリルアミド-3-メチルブチルジメチルアミンなどのカチオン系高分子；ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリ（アクリロイルアミノメチル）イミノジ酸、ポリN,N-ビス（カルボキシメチル）アクリルアミドなどのアニオン系高分子のほか、これらの親水性有機高分子のフッ素酸塩、カルボン酸塩などの誘導体を挙げることができる。

これらの親水性有機高分子のうちでも、特にポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン

酸およびこれらのカルボン酸塩が好ましい。

これらの親水性有機高分子は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

これらの親水性有機高分子は、本発明で使用される有機化合物中にどのような状態で存在していてもよく、例えば親水性有機高分子が混合、ブロック共重合、グラフト共重合、ポリマーコンプレックス、相互侵入高分子網目構造などの状態で該化合物中に存在すればよい。

また、市販品の有機化合物を用いることもでき、例えばスミカゲル（住友化学工業製）、ワシダーゲン（花王製）、ドライテック（ダウケミカル社製）、ランシール（日本エクスラン工業製）、サンウエット（三洋化成工業製）などが挙げられる。

(a)有形物を得る方法としては、直接、水と有機化合物とを接触させることも可能であるが、水を有機化合物中に均一に吸収させ、あるいは水を(a)有機化合物の表面に均一に維持させるためには、水と有機溶媒の混合物中で有機化合物を接触させ

ることが好ましい。

この際に用いられる水としては、一般の水道水、蒸留水、イオン交換水などを用いることができるが、これらのうち蒸留水またはイオン交換水が好ましい。

また、この際に用いられる有機溶媒としては、有機金属化合物との反応性を有しないもの、例えばアルコール類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類などを挙げることができる。

これらの有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、ベンジルアルコール、メチルシクロヘキサノール、エタノジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクタレングリコール、ヘキサントリオール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢

酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸ベンジル、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルブチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ペンチル、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチラール、アセタール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロノ、ミシチレン、テトラリン、ブチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼ

ン、ジペンチルベンゼン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、クロロプロパン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、タクロブタン、クロロペンタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、プロモメタン、プロモエタン、プロモプロパン、プロモベンゼン、クロロプロモメタンなどを挙げる事ができる。これらのうち、アルコール類、エステル類および炭化水素類が好ましく、特にブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、トリメチルヘキサノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ペンタン、ヘキサン、キシレンなどが好ましい。また、前記有機溶媒は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

水と有機溶媒とが均一に溶解混合する場合には、混合物をそのまま使用する。

また、水と有機溶媒とが均一に混合しない場合には、例えば1, 2-ビス-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)-1-エタンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤、ポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテルなどのノニオン系界面活性剤を利用したり、攪拌処理、超音波処理などの方法で均一分散して使用する。

有機化合物に水を保持させる際の水の使用量は、有機化合物100重量部に対して好ましくは0.5~400重量部、さらに好ましくは1~300重量部、特に好ましくは1~200重量部であり、400重量部を超えると形成した無機質化合物の密着性が悪化することがある。

また、有機溶媒の使用量は、有機化合物と水が十分に接触できれば特に限定する必要はないが、例えば固形物100重量部に対して100~400重量部程度である。

このようにして水と接触して混合させられた有

複化合物ならびに必要に応じて使用される有機溶媒との混合物を、以下混合物例という。

次に、本発明の(1)工程に用いられる例有機金属化合物は、例えば一般式 R_nM_x 。(式中、 M は金属原子、 R は水素原子または有機基、 x は加水分解性基であり、 a 、 b はそれぞれ M の原子価によって定まる整数である)で表される。

前記一般式の M は、好ましくは金属アルコキシドまたは金属カルボキシレートが合成可能な金属原子、すなわち周期律表第Ⅲ、ⅣあるいはⅤ族の3～5価の金属原子であり、具体的にはケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アンチモン、ビスマス、バナジウム、ニオブ、タンタル、ランタノイド、アクチノイドなどの金属原子が挙げられ、好ましくはケイ素、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、またはアルミニウムである。

R は、水素原子または有機基、好ましくは炭素

数1～12の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基；クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、ブromoプロピル基、ブromoオクチル基、トリフロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基；グリシドキシプロピル基、エポキシシクロヘキシルエチル基などのエポキシアルキル基；アミノプロピル基、アミノブチル基などのアミノアルキル基；フェニル基、ベンジル基などのアリール基；ビニル基、アリル基、アクリルオキシプロピル基、メタクリルオキシプロピル基などのアルケン基が挙げられる。

x は、金属原子 M に結合した加水分解性基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基などのアルコキシ基；ヒドロカルボキシレート基、メチルカルボキシレート基、エチルカルボキシレート基、プロピルカルボキシレート基、2-エチルヘキサノエート基、ラウリエート基、ステアリエート基などのカルボン酸残基；イミノヒドロキシ基、アミノヒ

ドロキシ基、エノキシ基、アミノ基、カルバモイル基など、また塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子も加水分解性基として挙げられる。

このような例有機金属化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、ジメチルジクロロシラン、テトラキス(ジエチルアミノ)シラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、

ベンジルトリクロロシラン、ベンジルトリエトキシシラン、1-ブチルフェニルジクロロシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、3-ブromoオクチルトリクロロシラン、3-ブromoプロピルトリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルビス(メチルエチルケトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸鉛、2

…エチルヘキサン酸鉛などを挙げることができる。特にテトラノトキシンラン、テトラエトキシラン、オクタニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシドが好ましい。

これらの(4)有機金属化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

(4)有機金属化合物は、そのままであるいは有機溶媒に均一に溶解混合または分散混合して用いられる。(4)有機金属化合物を均一に溶解混合または分散混合する場合に用いる有機溶媒としては、前記混合物(4)を得る時の有機溶媒を使用することができる。

有機溶媒の使用量は、(4)有機金属化合物100重量部に対し、好ましくは5、000重量部以下、さらに好ましくは100～3、000重量部であり、5、000重量部を超えると溶液が粘り過ぎて無機質化合物の形成が非常に長くなり、作業上効率が悪化する場合がある。

本発明における(4)有機金属化合物の使用割合は、

金属酸化物、金属水酸化物などの金属化合物からなる。

この無機質化合物の膜厚は、反応温度、反応時間、(4)有機金属化合物の濃度などを制御することによって調整することができる。通常、0.02～10 μ m、好ましくは0.5～5 μ m程度のものとして得られる。

また、(II)工程においては、異種類の(4)有機金属化合物を、順次、混合物(4)に添加して反応させることにより、(4)有形物上に、異種類の無機質化合物を積層することもできる。この場合、後記(II)工程によって得られる無機質中空体に、複合材としての特性を持たせることもできる。

(II)工程によって生成する有機無機複合体は、ろ過、遠心分離などにより反応生成液から分離し、常温乾燥、熱風乾燥、赤外線乾燥、噴霧乾燥、真空乾燥などにより乾燥する。

このようにして得られる有機無機複合体は、有機無機複合材料としてそのまま使用することができる。

混合物(4)100重量部に対して、好ましくは10～800重量部、さらに好ましくは20～400重量部である。

本発明における混合物(4)と(4)有機金属化合物とは、好ましくは混合物(4)に(4)有機金属化合物を混合した有機溶媒をゆっくりと添加して反応させ、(4)有機金属化合物を加水分解させる。

この反応させるときの温度は、通常、-20～30℃であり、無機質化合物の形成速度を制御するために加熱することも冷却することもできる。

また、混合物(4)と(4)有機金属化合物とからなる混合物には、低温における(4)有機金属化合物の加水分解を促進させるため、触媒として酸、炭酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウムなどを添加することができる。

この反応において、(4)有機金属化合物が、混合物(4)の水と接触することによって、加水分解を生じ、その結果、(4)有機金属化合物に由来する無機化合物が(4)有形物上に生成される。

このようにして得られる無機質化合物は、通常、

(II)工程

(II)工程は、(I)工程で得られる有機無機複合体から、(4)有形物を除去し、無機質中空体にする工程である。

(4)有形物を除去する方法としては、好ましくは有機溶媒による(4)有形物の溶出および加熱による(4)有形物の分解を挙げることができる。

この(4)有形物の溶出に使用される有機溶媒としては、(4)有形物を溶出するために用いられる溶媒と同様な溶媒が挙げられるが、(4)有形物を構成する親水性有機高分子、あるいは誘導高分子を含有する有機化合物の良溶媒で、かつ(4)有形物に対する溶解力が一段と高いものが用いられる。親水性有機高分子と誘導高分子を含有する有機化合物の良溶媒が異なる場合には、2種以上の有機溶媒を同時に使用、あるいは順次に使用することによって、(4)有形物を溶出すればよい。

この(4)有形物が溶出によって除去される場合、(4)有形物の易溶解性が重要であるので、(4)有形物は、架橋しないもの、あるいは架橋密度が低い材

料で形成されるのが好ましい。

一方、固有形物の加熱による分解では、加熱温度の選択が重要であり、固有形物の熱分解温度以上で該温度より10℃を超えない温度、好ましくは5℃を超えない温度に設定する。加熱温度が、熱分解温度より低いと固有形物が分解しないため除去できず、目的とする無機質中空体が得られず、一方熱分解温度より10℃を超えて高く設定すると、固有形物の熱分解が急激に生じ、発生する熱分解ガスの膨張により無機質中空体が崩壊される場合がある。

この分解における加熱方法としては、一定温度による加熱でも、多段温度による加熱でもよい。

この多段温度による加熱は、まず固有形物の融点以上の温度で加熱し、固有形物を熔融させて無機質化合物に浸透させ、内部に空孔を有する中空体となし、その後固有形物の熱分解温度以上で該温度を10℃を超えない温度で有機化合物を熱分解し除去する。

加熱時の炉内雰囲気は、中空体を形成する無機

化合物の種類に応じて、酸素、空気のような酸化雰囲気、もしくは窒素、アルゴンのような不活性雰囲気、または水素のような還元雰囲気に設定することができる。また、真空中で加熱することもできる。

このようにして(1)工程および(2)工程を経て得られる無機質中空体は、充填素材として各種樹脂、金属、カーボン、セラミックスなどのマトリックス材料、あるいは各種複合材料の原料として有用である。また、この無機質中空体は、マイクロカプセルとしての利用も期待される。

(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制約されるものではない。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り、重量基準である。

また、実施例中の無機質化合物の形状および膜厚は、得られた有機無機複合体の断面を、日本電子製、走査型電子顕微鏡JSM-840を用いて撮影(倍率:5,000倍)した写真により決定

した。

調製例1

①混合物(a)-1の調製

反応器内にブタノール100部と水2部とを仕込み、室温で10分間攪拌した。

次いで、攪拌しながらポリアクリル酸系架橋物(分解開始温度=271℃)からなる平均粒径100 μ mの球形粒子2部を加え、1時間攪拌し、混合物(a)-1を調製した。

なお、前記分解開始温度は、熱重量分析法で測定した温度である。

②混合物(a)-2の調製

反応器内に、ブタノール100部と水5部とを仕込み、以下前記①と同様にして混合物(a)-2を調製した。

③混合物(a)-3の調製

反応器内に、イソプロパノール100部と水3部とを仕込み、室温で10分間攪拌した。

次いで、攪拌しながらポリフレイン酸系架橋物(分解開始温度=262℃)からなる平均粒径

100 μ mの球形粒子3部を加え、1時間攪拌し、混合物(a)-3を調製した。

④溶液(b)-1の調製

反応器内に、ブタノール100部とジルコニウムテトラブトキシド10部とを仕込み、室温で10分間攪拌して溶液(b)-1を調製した。

⑤溶液(b)-2の調製

反応器内に、ブタノール100部とジルコニウムテトラブトキシド20部とを仕込み、以下前記④と同様にして溶液(b)-2を調製した。

⑥溶液(b)-3の調製

反応器内に、イソプロパノール100部とタタニウムテトラブトキシド5部とを仕込み、以下前記④と同様にして溶液(b)-3を調製した。

実施例1

調製例1で得られた混合物(a)-1の100部と溶液(b)-1の100部とを、25℃で混合し、10時間攪拌し反応させ、分散液(i)を得た。

その後、この分散液(i)をろ過し真空乾燥して有機無機複合粒子①を得た。

結果を第1表に示す。

実施例2～5

第1表に示す処方および反応条件を用いた以外は、実施例1と同様にして分散液(ロ)～(ホ)を得、ろ過し真空乾燥して、それぞれから対応する有機無機複合粒子②～⑤を得た。結果を第1表に示す。

(以下空白)

第1表

実施例名	1	2	3	4	5
分散液名称	イ	ロ	ハ	ニ	ホ
固成分の仕込み組成 例-1(部)	100	100	-	-	-
例-2(部)	-	-	100	100	-
例-3(部)	-	-	-	-	100
固成分の仕込み組成 例-1(部)	100	100	100	-	-
例-2(部)	-	-	-	100	-
例-3(部)	-	-	-	-	100
反応条件 反応温度(℃)	25	40	25	25	25
反応時間(時間)	10	10	5	24	12
有機無機複合粒子の名称	①	②	③	④	⑤
無機質化合物の組成	ジル コニ ア	ジル コニ ア	ジル コニ ア	ジル コニ ア	チタ ニア
無機質化合物の状態	均一 膜厚	均一 膜厚	均一 膜厚	均一 膜厚	均一 膜厚
無機質化合物の膜厚 (μm)	1.4	2.2	0.9	3.2	1.5

実施例6

実施例1で得られた有機無機複合粒子①を、炉内温度が280℃の電気炉で30分間加熱し、無機質中空体を得た。結果を第2表に示す。

実施例7～10

実施例2～5で得られた有機無機複合粒子②～⑤を、第2表に示す条件で加熱処理し、それぞれ対応する無機質中空体を得た。

結果を第2表に示す。

第2表

実施例名	6	7	8	9	10
有機無機複合粒子の名称	①	②	③	④	⑤
加熱条件 加熱温度(℃)	280	280	280	280	270
加熱時間(分)	30	50	100	30	100
無機質中空体の組成	ジル コニ ア	ジル コニ ア	ジル コニ ア	ジル コニ ア	チタ ニア
無機質化合物の状態	均一 膜厚	均一 膜厚	均一 膜厚	均一 膜厚	均一 膜厚
無機質化合物の膜厚 (μm)	1.4	2.2	0.9	3.2	1.5

(発明の効果)

本発明の有機無機複合粒子の製造方法によれば、有形物の表面に膜厚が均一な無機質化合物を有する有機無機複合体が得られ、粉体塗料などとして複合機能性材料の分野において有用である。

また、本発明の無機質中空体の製造方法によれば、高温を使用せずに、化学的に均質かつ材質が自由に選択できる無機質中空体を得ることができる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 白井重雄

第1頁の続き

③発明者	別所	信夫	東京都中央区築地2丁目11番24号	日本合成ゴム株式会社 内
③発明者	西田	晶三	東京都中央区築地2丁目11番24号	日本合成ゴム株式会社 内